

REPUBLICHE FRANCAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 252 808

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 74 39209**

(54) Dérivés herbicides du thiazole utilisés notamment pour la protection des céréales, des légumineuses et du coton.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). A 01 N 9/30.

(22) Date de dépôt ..... 29 novembre 1974, à 15 h 30 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 30 novembre 1973, n. 55.662/1973 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 26 du 27-6-1975.

(71) Déposant : Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, résidant en  
Grande-Bretagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

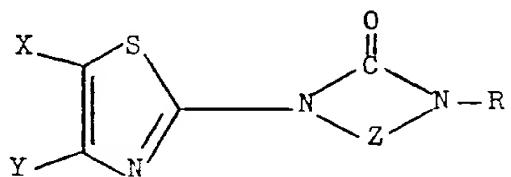
D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention se rapporte à des dérivés herbicides du thiazole, de même qu'à des compositions herbicides et à des procédés pour inhiber la croissance de la végétation indésirable à l'aide de ces dérivés du thiazole.

5 L'invention a pour objet les dérivés herbicides du thiazole de la formule:

10



où X représente un atome de chlore, de brome, de fluor ou d'iode;

Y représente un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique inférieur;

R représente un radical aliphatique inférieur;

Z représente un radical divalent de formule  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{CH}_2-$  où  $\text{R}^1$  représente un radical hydrocarbyle inférieur éventuellement substitué ou un radical divalent de formule  $-\text{CH}(\text{OR}^2)-\text{CH}(\text{OR}^3)-$  où  $\text{R}^2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical acyle et  $\text{R}^3$  représente un atome d'hydrogène, un radical acyle ou un radical hydrocarbyle inférieur éventuellement substitué.

Par radical acyle, on entend aux fins de l'invention un radical acyle carboxylique, par exemple un radical alcanoyle de 2 à 6 atomes de carbone, comme le radical acétyle.

Lorsque Y représente un radical aliphatique, celui-ci peut être, par exemple, un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, comme un radical méthyle. Le radical R est de préférence un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, comme un radical méthyle.

30 Par radicaux hydrocarbyle inférieurs, on entend les radicaux tant aliphatiques qu'aromatiques, par exemple les radicaux alkyle, cycloalkyle, alcényle et cycloalcényle. La dimension du radical  $\text{R}^1$  n'est pas très critique et les radicaux hydrocarbyle comptant jusqu'à 12 atomes de carbone ou davantage conviennent. Des exemples de radicaux hydrocarbyle inférieurs sont notamment les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, allyle, butyle, amyle, hexyle, octyle, décyle, cyclohexyle, 2-méthylcyclohexyle, 3-méthylcyclohexyle et 4-méthylcyclohexyle. Des exemples de substituants pouvant être portés par le radical hydrocarbyle inférieur sont les radicaux hydroxyle, les radicaux alkoxy, par exemple de 1 à 4 atomes

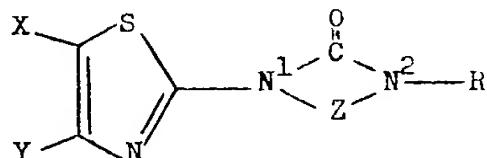
de carbone, les radicaux carboxyle, les radicaux alkoxy carbonyle, par exemple de 2 à 5 atomes de carbone, comme méthoxycarbonyle et butoxycarbonyle, les atomes d'halogène, comme les atomes de chlore, de brome et d'iode, et les radicaux phényle, comme les radicaux phényle substitués.

Lorsque le radical Z est un radical divalent de la formule  $-\text{CH}(\text{OR}^2)-\text{CH}(\text{OR}^3)-$ ,  $\text{R}^2$  représente de préférence un atome d'hydrogène et  $\text{R}^3$  représente un radical alkyle ou alcényle de 1 à 6 atomes de carbone portant éventuellement comme substituant un radical hydroxyle, un radical alkoxy, par exemple de 1 à 4 atomes de carbone, ou un atome d'halogène, par exemple de chlore, de brome ou d'iode.

Des exemples particuliers de composés conformes à l'invention sont repris au tableau I ci-après:

T A B L E A U I

15



20

Composé n°	X	Y	$\text{N}^1-\text{Z}-\text{N}^2$	R	P.F. °C
1	Br	$\text{CH}_3$	$\text{N}^1-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{N}^2$	$\text{CH}_3$	140
2	Cl	$\text{CH}_3$	$\text{N}^1-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{N}^2$	$\text{CH}_3$	123-124
3	Cl	$\text{CH}_3$	$\text{N}^1-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{N}^2$	$\text{CH}_3$	156-157
4	Br	H	$\text{N}^1-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{N}^2$	$\text{CH}_3$	113-114
5	Br	H	$\text{N}^1-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{N}^2$	$\text{CH}_3$	159-160
6	Cl	$\text{CH}_3$	$\text{N}^1-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{N}^2$	$\text{CH}_3$	82

40

TABLEAU I (suite)

Composé n°	X	Y	$N^1-Z-N^2$	R	P.F.
5 7	Cl	H	$N^1-CH_2-NCH_2-N^2$ $CH_3$	CH <sub>3</sub>	116-117
10 8	Cl	H	$N^1-CH(OH)-CH(OH)-N^2$	CH <sub>3</sub>	163
15 9	Cl	H	$N^1-CH(OH)-CH(OOC_2H_5)-N^2$	CH <sub>3</sub>	97-98,2
20 10	Cl	H	$N^1-CH(OH)-CH(OCH_3)-N^2$	CH <sub>3</sub>	109-110
25 11	Cl	H	$N^1-CH(OH)-CH(OCH(CH_3)_2)-N^2$	CH <sub>3</sub>	89-90
30 12	Br	H	$N^1-CH_2-NCH_2-N^2$ $C_4H_9$	CH <sub>3</sub>	59-60
35 13	Br	H	$N^1-CH_2-NCH_2-N^2$ $C_2H_5$	CH <sub>3</sub>	82-83
40 14	Cl	H	$N^1-CH_2-NCH_2-N^2$ $C_2H_5$	CH <sub>3</sub>	68
45 15	Cl	H	$N^1-CH_2-NCH_2-N^2$ $C_4H_9$	CH <sub>3</sub>	68-69
50 16	Br	H	$N^1-CH_2-NCH_2-N^2$ $CH_2CH_2OC_2H_5$	CH <sub>3</sub>	84-85
55 17	Br	H	$N^1-CH_2-NCH_2-N^2$ $C_3H_7n$	CH <sub>3</sub>	95-96
60 18	Cl	H	$N^1-CH_2-NCH_2-N^2$ $C_3H_7n$	CH <sub>3</sub>	61-62

T A B L E A U I (suite)

Composé n°	X	Y	N <sup>1</sup> -Z-N <sup>2</sup>	R	P.F. °C
5 19	Br	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> n	CH <sub>3</sub>	83
10 20	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	79-80
15 21	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH <sub>2</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	88-89
20 22	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	36-37
25 23	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80-81
30 24	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH(OH)-CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-N <sup>2</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70
35 25	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>	165
40 26	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH(OH)-CH(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> n)-N <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	78-79
30 27	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	59-60
35 28	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	124, 3-126
40 29	Br	H	N <sup>1</sup> -CH(OH)-CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-N <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	105
40 30	Br	H	N <sup>1</sup> -CH(OH)-CH(OCH <sub>3</sub> )-N <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	124

TABLEAU I (suite)

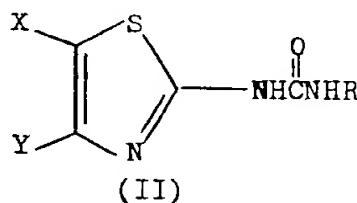
Composé n°	X	Y	$N^1-Z-N^2$	R	P.F.
5	Cl	H	$N^1-CH(OH)-CH(OOC_2H_4OH)-N^2$	CH <sub>3</sub>	180
10	Cl	H	$N^1-CH_2NCH_2-N^2$ $CH_2COCH_3$	CH <sub>3</sub>	104
15	Cl	H	$N^1-CH(OH)-CH(OOC_3H_7)-N^2$	CH <sub>3</sub>	85-86
20	Cl	H	$N^1-CH_2NCH_2-N^2$ $CH_2-$	CH <sub>3</sub>	133-134
25	Cl	H	$N^1-CH_2NCH_2-N^2$ $CH_2CH=CH_2$	CH <sub>3</sub>	65
30	Cl	H	$N^1-CH_2NCH_2-N^2$ $C_6H_{13}$	CH <sub>3</sub>	133-134
35	Cl	H	$N^1-CH_2NCH_2-N^2$ $CH_3-CH_2-CH_3$	CH <sub>3</sub>	89-90
40	Cl	H	$N^1-CH_2NCH_2-N^2$ $C_{12}H_{25}$	CH <sub>3</sub>	36-37
39	Br	H	$N^1-CH_2NCH_2-N^2$ 	CH <sub>3</sub>	117-118
40	Cl	H	$N^1-CH_2NCH_2-N^2$ $CH_2COOC_4H_9$	CH <sub>3</sub>	73-74
40	Br	H	$N^1-CH(OH)-CH(OOC_4H_9)-N^2$	CH <sub>3</sub>	73-74

T A B L E A U I (suite)

Composé n°	X	Y	N <sup>1</sup> -Z-N <sup>2</sup>	R	P.F.
5 42	Br	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup>   CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	119-120
10 43	Br	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup>   CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	70-72
15 44	Br	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup>   CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	76
20 45	Br	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup>   C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	huile
25 46	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH(OH)-CH(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)-N <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	100-101
47	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -NCH <sub>2</sub> -N <sup>2</sup>   C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	116-118
48	Cl	H	N <sup>1</sup> -CH(CH <sub>2</sub> )-N <sup>2</sup>   CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	88-89

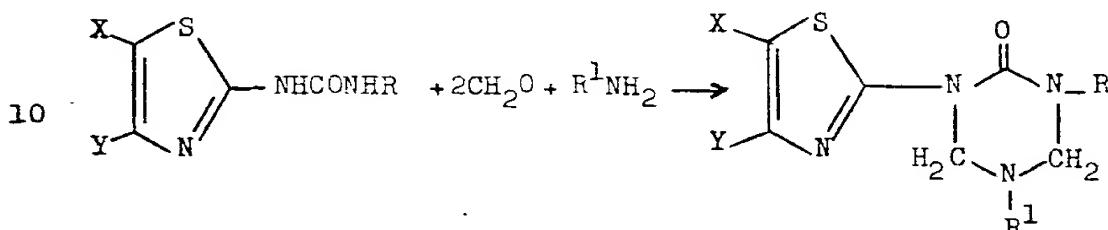
Suivant un autre aspect, l'invention a pour objet des produits pour préparer les dérivés du thiazole définis ci-dessus. Ces dérivés peuvent être obtenus avantageusement par réaction d'une thiazolylurée de formule II:

35



avec un agent de condensation approprié introduisant le radical divalent Z dans les composés de l'invention.

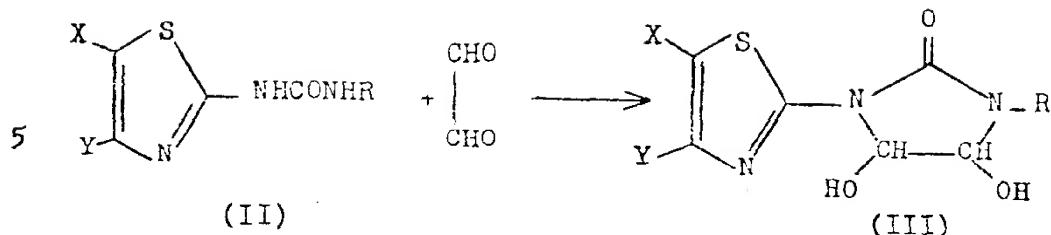
Les composés dont le radical  $N^1-Z-N^2$  est un radical  $N^1-CH_2-N^2(R^1)CH_2-N^2$  peuvent s'obtenir par réaction de la thiazolylurée de formule (II) avec le formaldéhyde ou un précurseur du formaldéhyde et avec une amine de formule  $R^1-NH_2$ , comme indiqué ci-après:



Par précurseur du formaldéhyde, on entend une substance qui dégage du formaldéhyde dans les conditions de la réaction comme il en est, par exemple, du trioxanne. La réaction est exécutée avec avantage dans un diluant ou solvant qui est inerte à l'égard des réactifs. Le choix d'un solvant approprié est évident pour le spécialiste, mais il convient de rappeler à titre d'exemple que le diméthylformamide convient souvent. Les quantités des réactifs utilisées sont conformes aux proportions moléculaires dans le dernier schéma de réaction indiqué.

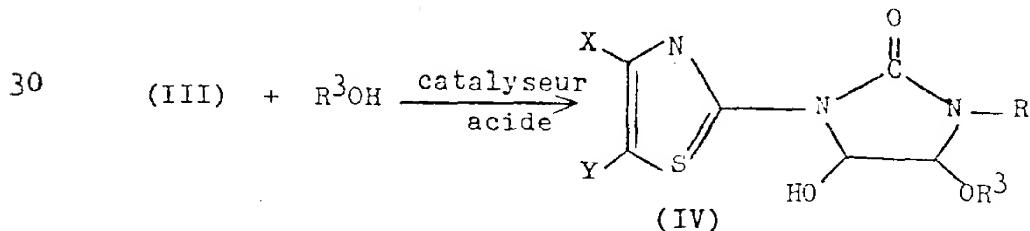
La quantité de formaldéhyde et la quantité d'amine peuvent, si la chose est désirée, être quelque peu supérieures à la quantité théorique indiquée par le dernier schéma de réaction, mais aucun avantage ne résulte de la mise en œuvre d'un grand excès de formaldéhyde ou d'amine. La réaction peut être effectuée à la température ambiante, si la chose est désirée, mais est en général avantageusement accélérée par chauffage. En règle générale, les températures de 0 à 100°C conviennent, mais celles de 50 à 70°C sont préférées.

Les composés dont le radical  $N^1-Z-N^2$  est un radical  $N^1-CH(OH)-CH(OH)-N^2$  peuvent être obtenus par condensation des thiazolylurées de formule (II) ci-dessus avec le glyoxal ou un précurseur du glyoxal dans un diluant ou solvant inerte en conformité avec le schéma de réaction ci-après:



Le choix d'un solvant ou diluant approprié est évident pour le spécialiste. Toutefois, il convient de noter à titre 10 d'exemple qu'il s'est révélé avantageux de dissoudre la thiazolylurée dans le diméthylformamide et d'y ajouter le glyoxal sous la forme d'une solution aqueuse. La réaction peut en règle générale être exécutée à des températures de 0 à 100°C. Pour la commodité, il est généralement préférable d'accélérer la réaction par chauffage 15 au-delà de la température ambiante, par exemple jusqu'à une température de 50 à 70°C. De préférence, les réactifs sont pris à raison de 1 mole de glyoxal par mole de thiazolylurée, mais le glyoxal peut être pris en petit excès si la chose est désirée. Le produit peut être isolé et purifié suivant les techniques habituelles 20 et, par exemple, le mélange de réaction peut être versé dans un excès d'eau pour la précipitation du produit qui peut ensuite être collecté et recristallisé.

Les composés dont le radical  $N^1-Z-N^2$  est un radical  $N^1-CH(OH)-CH(OR^3)-N^2$  peuvent être préparés par réaction des composés dihydroxylés correspondants de formule (III) avec un alcool aliphatique en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique, comme indiqué par le schéma ci-après:

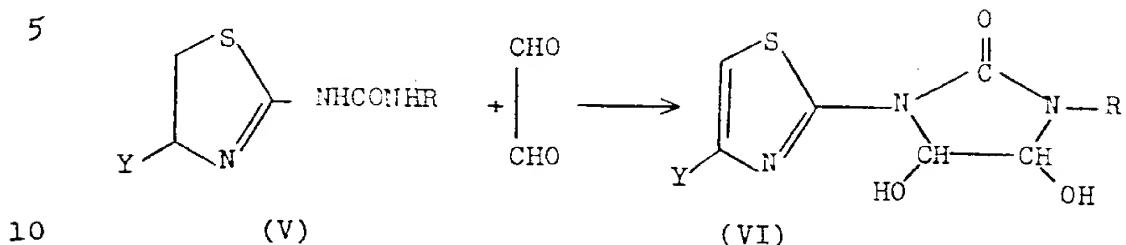


35 La réaction est de préférence exécutée dans un diluant ou solvant des réactifs. Avantageusement, le solvant ou diluant peut comprendre un excès de l'alcool aliphatique. Au terme de la réaction, le produit peut être isolé suivant les techniques habituelles.

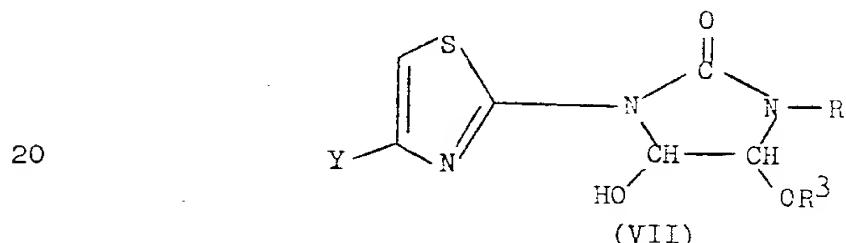
Suivant une variante de la synthèse des composés de formule (III) et (IV), l'halogène X en position de substitution est in-

**COPY**

5  
troduit au dernier stade de la synthèse. Ainsi, une thiazolylurée  
de formule (V) est condensée avec le glycoxal comme indiqué par le  
schéma de réaction ci-après:



15  
Le composé dihydroxylé de formule (VI) peut alors être mis à réagir  
avec un agent d'halogénéation pour la formation d'un composé de for-  
mule (III) conforme à l'invention ou bien peut être converti en un  
dérivé de formule (VII) par réaction avec un alcool aliphatique et  
15 un catalyseur acide comme décrit précédemment:



25  
Ce dérivé de formule (VII) peut alors être mis à réagir avec un a-  
gent d'halogénéation pour la formation d'un composé de formule (IV)  
conforme à l'invention.

30  
Les procédés d'halogénéation des thiazoles sont classiques  
et comprennent, par exemple, la réaction d'un thiazole avec le chlo-  
re, avec le chlorure de sulfuryle, avec le brome, avec le brome et  
l'acide bromhydrique, avec le monochlorure d'iode ou avec un iodure  
30 de métal alcalin associé à un iodate de métal alcalin, en présence  
d'un diluant ou solvant comprenant de l'eau ou un solvant organique  
inerte et en présence d'un acide, si nécessaire.

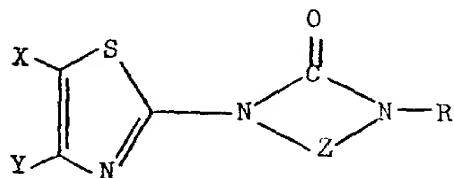
35  
Les composés dans les formules desquels R<sup>2</sup> ou R<sup>3</sup> repré-  
sente un radical acyle peuvent s'obtenir par réaction des composés  
correspondants dans la formule desquels R<sup>2</sup> ou R<sup>3</sup> représente un ato-  
me d'hydrogène avec un agent d'acylation suivant les techniques ha-  
bituelles. Des exemples d'agents d'acylation sont les chlorures et  
anhydrides d'acides carboxyliques. Les composés dans la formule des-  
40 quels R<sup>2</sup> représente un radical acyle, tandis que R<sup>3</sup> représente un  
radical aliphatique inférieur, par exemple, peuvent s'obtenir par

COPY

acylation des composés de formule (IV) ci-dessus.

Suivant un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé pour inhiber la croissance de la végétation indésirable, suivant lequel on applique sur cette végétation ou sur son milieu de 5 croissance, en quantité efficace comme herbicide, un dérivé du thiazole de la formule:

10

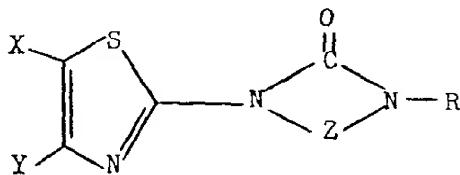


où X, Y, Z et R ont les significations ci-dessus.

La quantité de dérivé du thiazole appliquée suivant le 15 procédé de l'invention dépend de divers facteurs, comme la nature du composé choisi et la nature de la végétation dont il est désirable de combattre la croissance, mais en règle générale une quantité de 0,5 à 10 kg/ha convient.

Le coton, l'arachide, le tournesol, les légumineuses et 20 les céréales sont relativement peu sensibles à l'effet herbicide des dérivés du thiazole de l'invention et le choix d'une dose d'application appropriée permet d'utiliser les dérivés du thiazole pour inhiber la croissance de la végétation indésirable dans ces cultures sans dégât sensible à ces dernières. Suivant un autre aspect, l'invention a donc pour objet un procédé pour inhiber la croissance de 25 la végétation indésirable dans une culture de céréales, de légumineuses, de coton, d'arachide ou de tournesol, suivant lequel on applique à l'endroit de la culture un dérivé du thiazole de formule:

30



35 où X, Y, Z et R ont les significations ci-dessus, en une quantité suffisante pour inhiber la croissance de la végétation indésirable, mais insuffisante pour endommager sensiblement la culture. La dose d'application des dérivés du thiazole dépend de divers facteurs, comme la nature de la végétation indésirable dont il convient de 40 combattre la croissance et la nature même du dérivé de thiazole u-

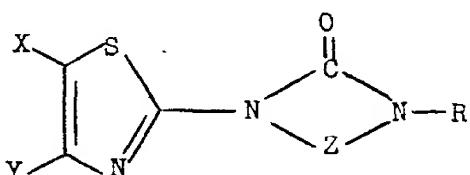
tilisé, mais en règle générale une quantité de 0,5 à 10 kg/ha convient d'habitude, une quantité de 1 à 5 kg/ha étant préférée.

Par céréales, on entend, par exemple, le maïs, le froment, l'orge, l'avoine, le sorgho et le riz. Par légumineuses, on entend, 5 par exemple, les légumineuses à grosses graines, comme le pois et le soya.

Les dérivés du thiazole sont appliqués de préférence en mélange avec un véhicule comprenant un diluant solide ou liquide.

Suivant un autre aspect, l'invention a donc pour objet une composition herbicide comprenant un dérivé du thiazole de formule:

15



où X, Y, Z et R ont les significations qui leur ont été données ci-dessus, en mélange avec un véhicule comprenant un diluant solide ou liquide. De préférence, la composition comprend aussi un agent tensioactif.

Les compositions solides de l'invention peuvent se présenter, par exemple, sous la forme de poudres à poudrer ou bien de granules. Des diluants solides appropriés sont, par exemple, le kaolin, la bentonite, le kieselguhr, la dolomite, le carbonate de calcium, 25 le talc et la magnésie en poudre, outre la terre à foulon.

Les compositions solides peuvent également se présenter sous forme de poudres ou grains à disperser comprenant en plus du constituant actif un agent mouillant facilitant la dispersion de la poudre ou des grains dans les liquides. De telles poudres ou grains 30 peuvent comprendre des charges, des agents de mise en suspension, etc.

Les compositions liquides sont notamment des émulsions, dispersions et solutions aqueuses contenant le constituant actif, de préférence en présence d'un ou plusieurs agents tensioactifs. 35 De l'eau ou des liquides organiques peuvent être utilisés pour la préparation des solutions, dispersions ou émulsions du constituant actif. Les compositions liquides de l'invention peuvent également comprendre un ou plusieurs inhibiteurs de corrosion, comme du bromure de laurylisoquinoléinium.

Les agents tensioactifs peuvent être cationiques, anioni-

ques ou non ioniques. Des agents appropriés de type cationique sont, par exemple, les dérivés d'ammonium quaternaires, comme le bromure de cétyltriméthylammonium. Des agents appropriés de type anionique sont, par exemple, les savons, les sels de monoesters alaphatiques de l'acide sulfurique, comme le laurylsulfate de sodium, et les sels de composés aromatiques sulfonés, comme le dodécylbenzènesulfonate de sodium, le lignosulfonate ou le butylnaphtalènesulfonate de sodium, de calcium ou d'ammonium et les mélanges des sels de sodium des acides diisopropylnaphtalènesulfoniques et triisopropylnaphtalènesulfoniques. Des agents appropriés de type non ionique sont, par exemple, les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec des alcools gras, comme l'alcool oléyle et l'alcool cétylique, ou avec des alkylphénols, comme l'octylphénol, le nonylphénol et l'octylcrésol. D'autres agents non ioniques sont les esters partiels issus d'acides gras à longue chaîne et d'anhydrides d'hexitols, comme le monolaurate de sorbitol, de même que les produits de condensation de ces esters partiels avec l'oxyde d'éthylène, outre les lécithines.

Les compositions qui sont utilisées sous la forme de solutions, dispersions ou émulsions aqueuses sont généralement présentées à l'état de concentrés contenant une proportion élevée de constituant actif, ces concentrés étant dilués avec de l'eau avant leur utilisation. Ces concentrés doivent d'habitude résister à un long entreposage au terme duquel ils doivent pouvoir être dilués avec de l'eau pour donner des compositions aqueuses qui restent homogènes pendant une durée suffisante pour leur application à l'aide des appareils de pulvérisation habituels. En règle générale, les concentrés peuvent, de manière avantageuse, contenir 10 à 85% et de préférence 25 à 60% en poids de constituant actif. Un concentré particulièrement préféré comprend une solution d'un dérivé du thiazole comme défini ci-dessus dans un solvant organique contenant un agent tensioactif. Au moment de l'utilisation, le concentré peut être dispersé aisément dans de l'eau par agitation pour donner une émulsion diluée propre à la pulvérisation. Les compositions diluées prêtes à l'utilisation peuvent contenir différentes quantités du constituant actif suivant l'application envisagée, toutefois des compositions diluées convenant à de nombreuses fins contiennent 0,01 à 10,0% et de préférence 0,1 à 1% en poids de constituant actif.

40 L'invention est illustrée par les exemples suivants dans

lesquels les parties et pourcentages sont donnés sur base pondérale et les températures en degrés centigrades sauf indication contraire.

EXEMPLE 1.-

Le présent exemple illustre la préparation du composé n°4 du tableau I.

On met 200 g de 2-aminothiazole en suspension dans 350 ml d'acétonitrile contenant 1% de triéthylamine et on ajoute de l'isocyanate de méthyle à une allure telle que la température n'excède pas 60°. On maintient la température alors à 45-50° pendant encore 10 l'heure. On laisse ensuite refroidir le mélange et on sépare par filtration les solides qu'on recristallise dans l'éthanol pour obtenir de la N-(2-thiazolyl)-N'-méthylurée. Lors de la détermination du point de fusion, ce composé se vaporise partiellement et sublimé à 208° pour laisser subsister un résidu fondant à 300°.

15 On met 25 g de la N-(2-thiazolyl)-N'-méthylurée préparée ci-dessus en suspension dans 250 ml de chloroforme et on ajoute goutte à goutte 25,6 g de brome à la solution en 1 heure. On recueille le solide résultant, on le lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis avec de l'eau. Par recristallisation 20 dans un mélange de dioxane et d'éthanol, on obtient de la N-(5-bromo-2-thiazolyl)-N'-méthylurée. On dissout 6 g de cette urée dans 20 ml de diméthylformamide et on y ajoute une solution aqueuse à 40% de formaldéhyde. On agite la solution pendant 30 minutes à la température ambiante, puis on y ajoute goutte à goutte en 15 25 minutes, 10 ml d'une solution aqueuse à 25% de méthylamine. On chauffe la solution à 60° pendant 1 heure, puis on la verse dans 200 ml d'eau. On recueille le solide séparé qu'on recristallise dans l'alcool pour obtenir le composé n°4 du tableau I. On prépare de manière analogue les composés n°1, 2, 7, 12, 13, 14-23, 27 30 et 28 avec l'amine, du formaldéhyde et la N-thiazolyl-N'-alkylurée du type convenable.

On prépare la N-(5-chloro-2-thiazolyl)-N'-éthylurée nécessaire pour la synthèse du composé n°23 comme décrit à propos de la N-(5-bromo-2-thiazolyl)-N'-méthylurée de l'exemple 1, mais au moyen 35 d'isocyanate d'éthyle au lieu d'isocyanate de méthyle. Cette éthylurée fond à 198-200°.

EXEMPLE 2.-

Le présent exemple illustre la préparation du composé n°5 du tableau I.

40 On chauffe 4,5 g de N-(5-bromo-2-thiazolyl)-N'-méthylthia-

zole préparé comme dans l'exemple 1 dans du diméthylformamide avec 10 ml d'une solution à 30% de glyoxal pendant 2 heures jusqu'à 60°. On verse la solution ensuite dans de l'eau et on recristallise le solide recueilli dans un mélange de dioxane et d'eau pour obtenir 5 le composé n°5 du tableau I fondant de 159 à 160°. On prépare de même les composés n°3 et 8 du tableau I à l'aide de glyoxal et de la N-thiazolyl-N'-alkylurée convenable.

EXEMPLE 3.-

Le présent exemple illustre la préparation du composé n°9 10 du tableau I.

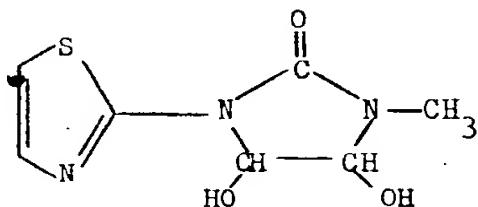
On agite 2 g du composé n°8 du tableau I préparé comme dans l'exemple 2 pendant 1 heure dans de l'éthanol contenant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On dilue la solution au chlороформе sec, puis on y ajoute 2 g de carbonate de sodium anhydre. Au terme de l'effervescence, on filtre la solution et on chasse les solvants sous vide. On recristallise le résidu dans un mélange de chloroforme et d'hexane pour obtenir le composé n°9 du tableau I ayant un point de fusion de 97 à 98,2°. On prépare de même les composés n°6, 10, 11, 24, 26, 29 à 31, 41 et 46 à l'aide des 20 produits de condensation de glyoxal convenables s'obtenant comme dans l'exemple 2 et au départ de l'alkanol approprié.

EXEMPLE 4.-

Le présent exemple illustre la préparation du composé n°5 du tableau I d'une autre façon que celle indiquée dans l'exemple 2.

On ajoute 46 ml d'une solution aqueuse à 40% de glyoxal à une solution de 50 g de N-(2-thiazolyl)-N'-méthylurée dans 150 ml de diméthylformamide et on chauffe le mélange à 70° pendant 3 heures. On refroidit la solution jusqu'à la température ambiante et on la verse dans 500 ml d'eau froide. On laisse reposer le mélange 30 dans l'armoire frigorifique pendant un jour, puis on recueille le solide séparé et on le sèche. On identifie le produit obtenu comme étant le dérivé d'imidazolidine dihydroxylé de formule:

35



40

On reprend 30 g de ce composé dans de l'acide acétique gla-

cial et on y ajoute lentement 1 proportion molaire de brome. On agite la solution jusqu'au lendemain, moment auquel la coloration du brome a disparu. On collecte le solide séparé, on le lave à l'eau et on le recristallise dans le chloroforme. On obtient ainsi sous 5 la forme d'un solide le composé n°5 du tableau I.

EXEMPLE 5.-

Le présent exemple illustre le pouvoir herbicide de divers composés de l'invention.

Au départ de ces composés, on prépare de deux façons des 10 compositions à pulvériser. Dans le premier cas (procédé A), on passe le composé au broyeur à boulets avec une solution à 2 % de l'agent tensioactif vendu sous le nom de "Dispersol" T qui comprend du méthylènedinaphtalènesulfonate de sodium. On dilue la dispersion résultante avec de l'eau contenant 0,1% en poids de l'agent tensio- 15 actif vendu sous le nom d"AGRAL" 90, qui comprend le produit de condensation de 7 à 8 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de p-nonylphénol, de manière à obtenir une composition contenant 0,5% en poids du dérivé du thiazole.

Dans le second cas (procédé B) de préparation des compositions 20 à pulvériser, on mélange 0,2 g ou 0,04 g du composé avec 5 ml d'une émulsion qu'on obtient en diluant avec de l'eau jusqu'à 500 ml, 160 ml d'une solution contenant, par litre de méthylcyclohexanone, 21,8 g de l'agent tensioactif vendu sous le nom de Span 80 qui comprend du monolaurate de sorbitan et 78,2 g de l'agent tensioactif 25 vendu sous le nom de Tween 20 qui comprend le produit de condensation de 1 mole de monolaurate de sorbitan sur 20 moles d'oxyde d'éthylène. On agite alors le mélange du composé et de l'émulsion avec des perles de verre et on dilue ce mélange ensuite avec de l'eau à 40 ml.

On pulvérise les compositions à pulvériser préparées par 30 les procédés A et B sur de jeunes plants cultivés en pots (essai de post-émergence) des diverses espèces mentionnées au tableau II, la dose étant l'équivalent de 1.000 litres/ha. La dose de composé du thiazole est de 5 kg/ha pour les composés 1 à 14 et de 1 kg/ha pour les autres composés. On apprécie les dégâts aux plantes, 14 jours 35 après cette pulvérisation sur une échelle de 0 à 5 où 0 correspond à l'absence d'effet et 5 à la mort de toutes les plantes. Pour un essai d'activité en pré-émergence, on dépose des semences des espèces mentionnées au tableau II ci-après à la surface de plateaux de fibre garnis de terre et on les traite par pulvérisation de ces compositions en une dose correspondant à 1.000 litres/ha. On re-

couvre alors les semences d'une nouvelle couche de terre. Après écoulement de 21 jours depuis la pulvérisation, on compare les pousses des plateaux de fibre ayant reçu la pulvérisation à d'autres pousses de plateaux témoins n'ayant pas reçu de pulvérisation 5 et on apprécie les dégâts sur la même échelle de 0 à 5. Les résultats sont rassemblés au tableau II ci-après. Un tiret (-) indique que l'essai n'a pas été effectué.

Les espèces essayées sont les suivantes:

	Bs	Betterave sucrière
10	Na	Navette
	Co	Coton
	Pi	Pois
	Sv	Séneçon vulgaire
	Ip	Ipomée pourpre
15	Ar	Amarante réfléchie
	Ro	Renouée des oiseaux
	Cb	Chénopode blanc
	Po	Pourpier
	Ma	Maïs
20	Or	Orge
	Ri	Riz
	Av	Avoine
	Ps	Panic sanguin
	El	Eleusine
25	Pa	Pâturin annuel

Les composés n°2 à 11 et 14 sont mis en composition par le procédé A et les autres par le procédé B.

30

35

40

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40

TABLEAU II

Composé n.	Type d'application	Espèces essayées																	
		Bs	Na	Co	Pi	Sv	Ip	Ar	Ro	Cb	Po	Ma	Or	R1	Av	Ps	El	Pa	
1	Pré	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Post	2	5	3	1	4	5	1	1	5	0	0	0	0	0	0	4	5	
2	Pré	0	0	2	0	3	5	4	0	3	4	0	2	0	0	0	1	0	
	Post	0	0	0	0	5	3	4	3	2	1	5	0	0	0	0	0	5	
3	Pré	3	5	0	0	4	4	5	5	3	4	0	1	0	0	5	1	4	
	Post	5	5	0	5	5	5	5	5	5	4	1	0	0	0	0	5	4	
4	Pré	5	5	0	0	4	3	4	5	5	5	1	0	1	1	3	4	4	
	Post	5	5	2	5	5	5	5	5	5	5	3	1	1	1	4	5	5	
5	Pré	5	5	1	0	4	3	5	5	5	5	3	4	0	3	0	3	4	
	Post	3	5	1	0	4	3	5	5	5	5	5	0	0	0	0	5	5	
6	Pré	4	5	3	1	4	3	5	5	3	4	4	3	5	4	3	1	0	
	Post	5	5	1	3	3	3	5	5	5	5	5	5	1	1	1	2	2	
7	Pré	5	5	1	0	3	5	5	0	5	2	5	2	0	5	1	5	3	
	Post	5	5	1	0	3	5	5	0	5	2	5	1	0	5	1	5	3	

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40

TABLEAU III (suite)

Composé n°	Type d'application	Especes essayées																	
		Bs	Na	Co	Pi	Sv	Ip	Ar	Ro	Cb	Po	Ma	Or	Ri	Av	Ps	El	Pa	
8	Pré	5	5	2	3	5	5	5	4	5	5	1	5	1	5	4	5	4	
	Post	4	5	0	0	5	5	5	5	5	5	0	0	1	0	5	5	5	
9	Pré	5	5	3	1	5	5	5	5	5	5	2	2	0	2	1	5	4	
	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	0	2	1	5	5	
10	Pré	5	5	5	2	4	5	5	4	5	5	2	3	2	2	4	3	4	
	Post	4	5	0	3	5	0	5	5	5	5	0	0	0	2	0	0	5	
11	Pré	5	5	0	1	4	5	2	4	5	5	1	4	1	0	1	0	0	
	Post	0	2	0	3	2	4	2	2	4	5	4	4	0	0	0	1	0	
12	Pré	5	5	0	0	5	5	4	5	5	5	5	5	0	0	5	4	4	
	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1	2	5	
13	Pré	5	5	4	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	2	3	5	
	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	2	5	
14	Pré	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	3	5	5	5	1	0	5	
	Post	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	0	5	5	0	0	4	

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40

TABLEAU II (suite)

Composé n°	Type d'application	Espèces essayées															
		Bs	Na	Co	Pi	Sv	Ip	Ar	Ro	Cb	Po	Ma	Or	Ri	Av	Ps	El
15	Pré Post	3	4	0	3	0	2	0	5	1	0	1	0	2	0	0	1
16	Pré Post	4	3	3	5	4	2	1	2	3	5	0	2	0	2	4	3
19	Pré Post	2	2	0	5	1	0	1	3	1	5	1	0	0	2	5	3
20	Pré Post	4	3	4	5	1	4	3	3	3	5	1	1	2	1	5	4
21	Pré Post	3	4	0	5	1	0	1	5	3	0	0	0	0	2	2	1
22	Pré Post	4	2	0	3	5	0	5	4	5	5	2	3	0	3	5	5
23	Pré Post	1	1	3	0	0	1	0	1	1	4	3	4	0	1	0	1

TABLEAU II (suite)

Composé n°	Type d'application	Especes essayées																
		Bs	Na	Co	Pi	Sv	Ip	Ar	Ro	Cb	Po	Ma	Or	Ri	Av	Ps	El	Pa
24	Post	2	2	0	0	2	3	4	3	-	-	1	1	0	0	0	3	3
25	Pré Post	3	3	0	0	-	1	0	4	1	4	0	2	1	3	4	2	3
26	Pré Post	4	3	0	0	-	0	4	1	2	0	0	0	0	0	3	4	5
27	Pré Post	2	1	0	0	-	0	4	1	4	0	0	0	0	0	2	0	4
28	Pré Post	4	5	0	2	-	5	4	5	0	5	0	1	0	0	2	2	4
29	Pré Post	5	4	0	0	-	5	4	1	5	5	0	1	1	0	4	0	4
32	Pré Post	3	5	0	3	-	3	3	5	4	5	5	3	5	0	4	2	5
33	Pré Post	5	2	4	3	-	1	0	2	5	5	3	5	4	0	0	0	4

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40

TABLEAU II (suite)

Composé n°	Type d'application	Espèces essayées																	
		Bs	Na	Co	Pi	Sv	Ip	Ar	Ro	Cb	Po	Ma	Or	R1	Av	Ps	El	Pa	
34	Pré	4	5	0	0	4	5	5	5	5	5	0	3	0	3	4	2		
	Post	4	4	0	2	1	4	5	5	5	5	1	1	1	2	5	3		
35	Pré	4	5	0	0	5	4	5	4	5	5	2	4	1	1	4	5	3	
	Post	4	5	3	3	5	5	5	5	5	5	1	2	1	1	3	5	4	
36	Pré	0	4	0	0	5	2	4	4	4	5	1	0	1	0	2	3	4	
	Post	3	4	0	3	4	5	5	5	5	5	0	1	1	1	1	3	5	4
37	Pré	3	4	0	1	5	3	2	4	4	5	1	0	1	0	4	2	2	
	Post	4	5	2	2	5	5	5	4	4	5	0	1	1	1	1	3	5	5
38	Pré	4	4	1	0	4	5	0	1	5	2	3	0	0	0	0	2	3	4
	Post	3	4	0	2	5	3	4	4	4	4	3	4	0	1	0	1	3	4
39	Pré	4	4	0	0	5	0	3	5	4	5	4	0	0	0	0	2	3	4
	Post	4	4	2	3	4	4	4	5	5	5	0	1	1	0	1	0	3	5
40	Pré	3	4	0	1	0	2	5	5	3	5	2	5	4	5	1	0	1	3
	Post	3	4	1	2	5	5	5	5	5	5	3	5	4	5	1	1	3	4

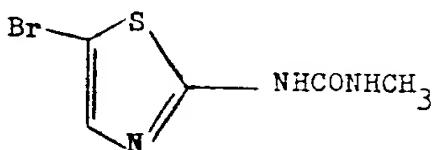
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40

TABLEAU III (suite)

Composé n°	Type d'application	Espèces essayées															
		Bs	Na	Co	Pt	Sv	Ip	Ar	Ro	Cb	Po	Ma	Or	Ri	Av	Ps	El
41	Pré Post	0 1	3 0	0 2	0 1	1 4	0 3	5 4	3 4	0 0	0 0	0 0	0 0	0 1	2 2	2 1	2 1
42	Pré Post	4 4	0 5	0 0	4 3	5 5	4 5	5 5	4 5	2 0	1 3	1 2	4 3	3 3	4 4	4 4	4 4
43	Pré Post	5 3	4 4	0 0	0 4	5 5	3 5	4 5	5 3	4 5	0 0	0 1	0 1	1 1	2 1	1 1	1 1
44	Pré Post	5 4	5 4	1 2	0 2	5 5	2 4	1 5	5 4	4 5	1 1	2 1	0 1	3 1	3 4	3 5	3 3
45	Pré Post	3 4	4 4	0 0	0 3	4 5	1 5	2 5	5 4	4 5	0 1	0 1	0 1	0 1	0 0	0 0	0 0
46	Pré Post	5 3	5 4	2 0	1 4	3 5	5 5	5 5	5 4	4 5	5 5	10 10	0 0	0 0	3 1	3 3	3 3
47	Pré Post	4 3	4 4	0 0	0 0	4 5	3 4	3 4	5 5	5 4	4 5	0 0	1 1	0 1	4 2	4 5	4 3

EXEMPLE 6.-

Le présent exemple illustre le pouvoir herbicide du composé n°13 du tableau I en comparaison de celui d'un composé apparenté qui a déjà été proposé comme herbicide. Ce dernier composé, appé-  
5 lé ci-après composé A, répond à la formule:



10

On met le composé n°13 et le composé A en composition suivant le procédé B de l'exemple 5 et on pulvérise les compositions sur les diverses espèces mentionnées au tableau III comme décrit pour l'essai de post-émergence de l'exemple 5. On effectue également un essai de pré-émergence comme dans l'exemple 5, la différence étant que les composés ne sont pas pulvérisés directement sur les semences, mais à la surface de la terre qui recouvre les semences. Pour les essais, on apprécie les dégâts aux plantes sur une échelle de 0 à 9 dont le terme 0 correspond à un effet de 0 à 11% 15 et le terme 9 à la mort de toutes les plantes. On effectue l'appréciation des dégâts 4 semaines après la pulvérisation tant en pré-émergence qu'en post-émergence. Les résultats sont mentionnés ci-après.

Comme le montre le tableau III ci-après à propos du maïs 25 en particulier, les doses du composé n°13 qui ont un effet herbicide équivalent à celui du composé A sont moins phytotoxiques pour la récolte. Les espèces essayées sont les suivantes:

	Ma	Maïs
	Ri	Riz
30	Ara	Arachide
	El	Eleusine
	Mip	Millet pied-de-coq
	Sév	Sétaire verte
	Ps	Panic sanguin
35	Po	Pourpier
	Ar	Amarante réfléchie

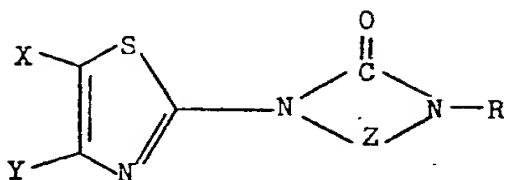
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40

TABLEAU III

Composé	Dose kg/ha	Type d'application	Espèces essayées								
			Ma	R1	Ara	El	Mip	Sév	Ps	Po	Ar
A	0,5	Pré	0	0	0	3	0	0	0	7	0
		Post	0	4	3	8	4	5	4	9	5
A	1	Pré	0	0	0	4	5	2	0	9	6
		Post	0	4	4	9	5	6	9	9	8
A	2	Pré	0	0	0	7	9	3	7	6	9
		Post	4	6	7	9	7	9	9	9	9
13	0,5	Pré	0	0	0	2	2	3	1	6	9
		Post	0	0	0	3	8	3	1	0	8
13	1	Pré	0	0	0	5	9	4	6	7	9
		Post	0	3	3	5	9	9	9	9	9
13	2	Pré	1	2	1	3	7	8	9	8	9
		Post	2	3	2	7	9	9	9	9	9

REVENDICATIONS

## 1. Dérivés herbicides du thiazole de formule :



où X représente un atome de chlore, de brome, de fluor ou d'iode ;

Y représente un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique

5 inférieur ;

R représente un radical aliphatique inférieur ;

Z représente un radical divalent de formule  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{CH}_2-$   
où  $\text{R}^1$  représente un radical hydrocarbyle inférieur éventuellement substitué ou un radical divalent de formule  $-\text{CH}(\text{OR}^2)-\text{CH}(\text{OR}^3)-$   
10 où  $\text{R}^2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical acyle et  
 $\text{R}^3$  représente un atome d'hydrogène, un radical acyle ou un radical hydrocarbyle inférieur éventuellement substitué.

2. Composés suivant la revendication 1 dans la formule desquels R représente un radical méthyle.

15 3. Composés suivant l'une des revendications 1 et 2, dans la formule desquels Y représente un atome d'hydrogène.

4. Procédé pour inhiber la croissance de la végétation indésirable, caractérisé en ce qu'on applique sur cette végétation ou sur son milieu de croissance, un dérivé du thiazole 20 suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'on applique le dérivé du thiazole en une dose de 0,5 à 10 kg/ha.

25 6. Procédé pour inhiber la croissance de la végétation indésirable dans des cultures de céréales, de coton, de légumineuses et de tournesol, caractérisé en ce qu'on applique à

l'endroit de croissance de la culture un dérivé du thiazole suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3 en une quantité suffisante pour inhiber la croissance de cette végétation indésirable, mais insuffisante pour endommager sensiblement la 5 culture.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la culture de céréales est une culture de maïs, d'orge, d'avoine, de froment, de sorgho ou de riz.

8. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en 10 ce que la culture de légumineuses est une culture de soya, d'arachide ou de pois.

9. Composition herbicide, caractérisée en ce qu'elle comprend comme constituant actif, un dérivé du thiazole suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3 en association avec un 15 véhicule comprenant un diluant solide ou liquide.

